

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】特許公報 (B2)

(11) 【特許番号】第2684217号

(24) 【登録日】平成9年(1997)8月15日

(45) 【発行日】平成9年(1997)12月3日

(54) 【発明の名称】成形性吸水性樹脂組成物

(51) 【国際特許分類第6版】

C08L101/14

101/00

【FI】

C08L101/14

101/00

【請求項の数】6

【全頁数】7

(21) 【出願番号】特願平1-153054

(22) 【出願日】平成1年(1989)6月15日

(65) 【公開番号】特開平3-20364

(43) 【公開日】平成3年(1991)1月29日

(73) 【特許権者】

【識別番号】999999999

【氏名又は名称】三洋化成工業株式会社

【住所又は居所】京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 【発明者】

【氏名】田中 敬次

【住所又は居所】京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number] 2nd 684217 number

(24) [Registration Date] 1997 (1997) August 15 day

(45) [Issue Date] 1997 (1997) December 3 days

(54) [Title of Invention] MOLDABILITY WATER-ABSORBANT RESIN COMPOSITION

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08L101/14

101/00

[FI]

C08L101/14

101/00

[Number of Claims] 6

[Number of Pages in Document] 7

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 1-153054

(22) [Application Date] 1989 (1989) June 15 day

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-20364

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1991 (1991) January 29 day

(73) [Patent Rights Holder]

[Applicant Code] 999999999

[Name] SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD. (DB 69-053-8137)

[Address] Kyoto Prefecture Kyoto City Higashiyama-ku Hitotsubashino Honcho 11-1

(72) [Inventor]

[Name] Tanaka Takashi next

[Address] Inside of Kyoto Prefecture Kyoto City Higashiyama-ku Hitotsubashino Honcho 11-1 Sanyo Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8137)

## (72) 【発明者】

【氏名】 榎原 徳

【住所又は居所】 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【審査官】 原田 隆興

## (56) 【参考文献】

【文献】 特開 昭 63-48337 (JP, A)

【文献】 特開 昭 60-184540 (JP, A)

【文献】 特開 平 1-252669 (JP, A)

【文献】 特開 昭 61-271329 (JP, A)

## (57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 乾燥時の平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以下であり、かつ水の吸水量が  $10\sim 1000\text{g/g}$  である吸水性樹脂が分散された熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂からなる組成物であって、該組成物は熱可塑性樹脂もしくは溶剤可溶性樹脂の加熱もしくは溶解した系に逆相乳化あるいは逆相懸濁重合法により形成された吸水性樹脂エマルジョンを分散させてなり、任意の形状に成形可能で、成形時の形状において水の吸水量が自重の  $10\sim 80000\%$  であり、かつ、平衡吸水時、吸水性樹脂含水ゲルの成形物からの離脱が  $10\%$  以下であることを特徴とする成形性吸水性樹脂組成物。

【請求項 2】 該吸水性樹脂エマルジョンとともに界面活性剤を添加して分散させてなる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 界面活性剤が  $\text{HLB}=1\sim 15$  の範囲のものである請求項 2 記載の組成物。

【請求項 4】 該吸水性樹脂がアニオン性基含有高分子架橋体、カチオン性基含有高分子架橋体、非イオン高分子架橋体、アニオン性基とカチオン性基含有の両性高分子架橋体のいずれか、あるいはこれらの内 1 種以上の混合物である請求項 1～3 のいずれか記載の組成物。

## (72) [Inventor]

[Name] Sakakibara virtue

[Address] Inside of Kyoto Prefecture Kyoto City Higashiyama-ku Hitotsubashino Honcho 11-1 Sanyo Chemical Industries Ltd. (DB 69-053-8137)

[Examiner] Harada Takaoki

## (56) [Citation(s)]

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-48337(JP,A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-184540(JP,A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-2 52669(JP,A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-271329(JP,A)

## (57) [Claim(s)]

[Claim 1] Average particle diameter when drying being  $1\ \mu\text{m}$  or less, to be, At same time being a composition which consists of thermoplastic resin or the solvent solubility resin where water-absorbant resin where amount of absorbed water of water is  $10\sim 1000\text{ g/g}$  is dispersed being, As for said composition making water-absorbant resin emulsion disperse which was formed to the system which it heats or melts and of thermoplastic resin or solvent solubility resin by reverse phase emulsification or reverse phase suspension polymerization method, to become, With formable, amount of absorbed water of water is  $10\sim 80000\%$  of its own weight in the geometry of option in geometry when forming, at same time, at the time of equilibrium water absorption, moldability water-absorbant resin composition which designates that separation from the molded article of water-absorbant resin containing water gel is  $10\%$  or lower as feature.

[Claim 2] With said water-absorbant resin emulsion adding surfactant, making disperse, composition of the Claim 1 statement which becomes.

[Claim 3] Composition of Claim 2 statement where surfactant is something of range of  $\text{HLB}=1\sim 15$ .

[Claim 4] Composition of any statement of Claim 1 ~3 where said water-absorbant resin is any of amphoteric polymer crosslinked article of anionic group-containing polymer crosslinked article, cationic group-containing polymer crosslinked article, nonionic polymer crosslinked article, anionic group and the cationic group-containing, or blend of one kind or more among these.

【請求項5】任意の形状が、粉末、ペレット、棒状、フィルム、シートおよび繊維からなる群より選ばれる形状である請求項1～4のいずれか記載の組成物。

【請求項6】吸水性樹脂と熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂との重量比が3:97～80:20である請求項1～5のいずれか記載の組成物。

#### 【発明の詳細な説明】 【産業上の利用分野】

本発明は成形性吸水性樹脂に関するものである。

#### 【従来の技術】

従来、吸水性樹脂は3次元架橋高分子であるため成形することはできず、適当な形状に変形させるためには、通常、比較的小粒径の吸水性樹脂を成形可能な樹脂の中に分散して成形するという手法が用いられている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来のものはいずれも吸水性樹脂の乾燥時の平均粒径が1  $\mu$ m以上であり、成形可能な樹脂の中に分散しても相溶性、分散性が悪く、成形品から含水ゲルが離脱して、成形品の吸水量がばらついたり、接触感を損なうといった課題があった。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に至った。

即ち本発明は、乾燥時の平均粒径が1  $\mu$ m以下であり、かつ水の吸水量が10～100g/gである吸水性樹脂が分散された熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂からなる組成物であって、該組成物は熱可塑性樹脂もしくは溶剤可溶性樹脂の加熱もしくは溶解した系に逆相乳化あるいは逆相懸濁重合法により形成された吸水性樹脂エマルジョンを分散させてなり、任意の形状に成形可能で、成形時の形状において水の吸水量が自重の10～80000%であり、かつ、平衡吸水時、吸水性樹脂含水ゲルの成形物からの離脱が10%以下であることを特徴とする成形性吸水性樹脂組成物である。

[Claim 5] Shape of option, from group which consists of powder, the pellet, rod shape, film, sheet and fiber composition of any statement of Claims 1 through 4 which is a shape which is chosen.

[Claim 6] Water-absorbant resin and composition of any statement of Claims 1 through 5 where the weight ratio of thermoplastic resin or solvent solubility resin is 3:97 ~80:20.

#### [Description of the Invention] [ Industrial Area of Application ]

This invention is something regarding moldability water-absorbant resin.

#### [ Prior Art ]

Until recently, as for water-absorbant resin because it is a three-dimensional crosslinked polymer, it is not possible, to form, in order to make suitable form deform, dispersing the water-absorbant resin of small grain size in moldable resin usually, relatively, technique that issued forms.

#### [ Problems That Invention Seeks to Solve ]

But, any conventional things in each case average particle diameter when drying water-absorbant resin are the 1  $\mu$ m or greater, it disperses in moldable resin and compatibility and dispersibility are bad, containing water gel separating from molded article, there was a problem that the amount of absorbed water of molded article disperses, impairs contact feeling.

#### [To solve problem means in order]

These inventors in order to solve above-mentioned problem, reached to result and this invention which diligent investigation are done.

Namely as for this invention, average particle diameter when drying being 1  $\mu$ m or less, to be, At same time being a composition which consists of thermoplastic resin or the solvent solubility resin where water-absorbant resin where amount of absorbed water of water is 10~100 g/g is dispersed being, As for said composition making water-absorbant resin emulsion disperse which was formed to they are which it heats or melts and of thermoplastic resin or solvent solubility resin by reverse phase emulsification or reverse phase suspension polymerization method, to become, With formable, amount of absorbed water of water is 10 ~80000 % of its own weight in the geometry of option in geometry when forming, at same time, at the time of equilibrium water absorption, is moldability water-

本発明に用いる吸水性樹脂としては、乾燥時の平均直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ水の吸水量が $10\sim 1000\text{ g/g}$ であれば、樹脂の組成は特に限定されない。乾燥時の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂中に分散しても相溶性が低く、その組成物を成形した形状において、吸水後、含水ゲルの離脱が多いと言う問題があり、用途が限られる。また、吸水性樹脂の吸水量が $10\text{ g/g}$ より低いと、成形品の吸水量を保持するために使用量が多くなり、成形が困難あるいは含水ゲル離脱の増加といった問題が生じる。吸水性樹脂の吸水量が $1000\text{ g/g}$ を越えると、含水状態において、ゲルの強度が低いため、成形品中ではその吸水能を充分発揮できずかえって吸水量が低下するという問題がある。

樹脂の組成としては、例えばアニオン性基含有高分子架橋体、カチオン性基含有高分子架橋体、非イオン高分子架橋体、アニオン性基とカチオン性基含有の両性高分子架橋体があげられる。

アニオン性基含有の高分子架橋体としては、アニオン性ビニル単量体及び必要により非イオン性単量体及び必要により架橋剤を構成成分とした架橋重合体があげられる。

アニオン性ビニル単量体としては、アニオン性を示すものであればいずれでもよいが、好ましくは、カルボキシル基及び／またはスルホン基を有するものである。

カルボキシル基を有するアニオン性ビニル単量体としては、不飽和モノまたはポリカルボン酸〔（メタ）アクリル酸（アクリル酸および／またはメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる。）〕、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など〕、それらの無水物〔無水マレイン酸など〕、およびそれら塩〔アルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウムなどの塩）、アンモニウム塩およびアミン塩（メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など）〕および上記単量体の２種以上の混合物があげられる。これらのうちで好ましいものは、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩である。

absorbant resin composition which designates that separation from molded article of water-absorbant resin containing water gel is 10 % or lower as feature.

If average diameter when drying is  $1\text{ }\mu\text{m}$  or less as water-absorbant resin which is used for the this invention, and at same time amount of absorbed water of water is  $10\sim 1000\text{ g/g}$ , the composition of resin especially is not limited. When average particle diameter when drying is larger than  $1\text{ }\mu\text{m}$ , dispersing in the thermoplastic resin or solvent solubility resin, compatibility is low, there is a problem that, after the water absorption, separation of containing water gel is many composition in geometry which formed, application is limited. In addition, when amount of absorbed water of water-absorbant resin is lower than  $10\text{ g/g}$ , the amount used becomes many in order to keep amount of absorbed water of molded article, formation occurs difficulty or problem such as increase of containing water gel separation. When amount of absorbed water of water-absorbant resin exceeds  $1000\text{ g/g}$ , because strength of the gel is low in water containing state, in molded article water absorbing ability cannot be shown the satisfactory and there is a problem that amount of absorbed water decreases rather.

As composition of resin, it can increase amphoteric polymer crosslinked article of for example anionic group-containing polymer crosslinked article, the cationic group-containing polymer crosslinked article, nonionic polymer crosslinked article, anionic group and cationic group-containing.

As polymer crosslinked article of anionic group-containing, it can increase crosslinked polymer which designates the crosslinking agent as ingredient with anionic vinyl monomer and necessity with nonionic monomer and necessity.

As anionic vinyl monomer, if it is something which shows anionic, it is good whichever, but desirably, it is something which possesses carboxyl group and/or sulfone group.

unsaturated mono or polycarboxylic acid [(meth)acrylic acid (It is acrylic acid and/or methacrylic acid. Below similar statement is used.), such as ethacrylic acid, crotonic acid, sorbic acid, maleic acid, itaconic acid and cinnamic acid], those anhydride [Such as maleic anhydride], and those salt [alkali metal salt (salt of sodium, potassium and lithium etc), alkaline earth metal salt (salt of calcium and magnesium etc), ammonium salt and amine salt (salt of alkyl amine of methylamine and trimethyl amine etc; such as salt of alkanolamine of triethanolamine and diethanolamine etc)] and it can increase mixture of 2 kinds or more of above-mentioned monomer as the anionic vinyl monomer which possesses carboxyl group. Desirable ones are (meth)acrylic acid alkali metal salt

スルホン基を有するアニオン性ビニル単量体としては、脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸〔ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸など〕、(メタ)アクリルスルホン酸〔(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピルなど〕、(メタ)アクリルアミドスルホン酸〔2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など〕、およびそれらの塩〔アルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩)、アルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウムなどの塩)、アンモニウム塩およびアミン塩(メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩; トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など)〕および上記単量体の2種以上の混合物があげられる。これらのうちで好ましいものは、(メタ)アクリルアミドスルホン酸アルカリ金属塩である。

必要により用いられる非イオン性水溶性ビニル単量体としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドンなどがあげられる。

また、上記の単量体で構成される重合体中に占めるアニオン性ビニル単量体の量は、通常10モル%以上、好ましくは50モル%以上である。

架橋重合体を得るには必要により架橋剤を用いることができ、この架橋剤としては、少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物(1)および1個の重合性二重結合を有しかつカチオン性ビニル単量体および/またはアニオン性ビニル単量体の官能基と反応する基を少なくとも1個有する化合物(2)があげられる。

(1)の化合物としては下記のものあげられる。

①ビス(メタ)アクリルアミド:N,N-アルキレン(C1~C6)ビス(メタ)アクリルアミドたとえばN,N-メチレンビスアクリルアミド。

②ポリオール類と不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル:ポリオール類〔エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなど〕のジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル:不飽和ポリエステル〔上記ポリオール類とマレイン酸などの不飽和酸との反応によって得られる〕およびジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル〔ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸との反応によって得られる〕など。

③カルバミルエステル:ポリイソシアネート〔トリレン

among these.

aliphatic or aromatic vinyl sulfonic acid [Such as vinyl sulfonic acid, allyl sulfonic acid, vinyl toluene sulfonic acid and styrene sulfonic acid], (meth)acrylic sulfonic acid [Such as (meth)acrylic acid sulfoethyl and (meth)acrylic acid sulfo propyl], (meth)acrylamide sulfonic acid [Such as 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid], and those salt [alkali metal salt (salt of sodium, potassium and lithium etc), alkaline earth metal salt (salt of calcium and magnesium etc), ammonium salt and amine salt (salt of alkyl amine of methylamine and trimethyl amine etc; such as salt of alkanolamine of triethanolamine and diethanolamine etc)] and it can increase blend of 2 kinds or more of above-mentioned monomer as the anionic vinyl monomer which possesses sulfone group. Desirable ones are (meth)acrylamide alkali metal sulfonate among these.

It can increase for example hydroxyethyl (meth)acrylate, hydroxypropyl (meth)acrylate, (meth)acrylamide and vinyl pyrrolidone etc as the nonionic water solubility vinyl monomer which is used in accordance with necessary.

In addition, quantity of anionic vinyl monomer which is occupied in polymer which is formed with above-mentioned monomer, is 50 mole% or greater usually the 10 mole% or greater, desirably.

To obtain crosslinked polymer, it is possible to use crosslinking agent, in accordance with necessary compound (2) which 1 possesses basis which can react with functional group of possessing and cationic vinyl monomer and/or anionic vinyl monomer at least can increase polymerizable double bond of compound (1) and 1 which possess polymerizable double bond of at least two as this crosslinking agent.

It can increase below-mentioned ones as compound of (1).

①-bis (meth)acrylamide :N,N-alkylene (C1~C6) bis (meth)acrylamide for example N,N-methylene bis acrylamide.

Carbamyl ester which can ③-carbamyl ester : pol

③、

ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびNCO基含有プレポリマー（上記ポリイソシアネートと活性水素原子含有化合物との反応によって得られる）など）とヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応によって得られるカルバミルエステル。

④ジまたはポリビニル化合物：ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼンなど。

⑤ポリオール類のジまたはポリ（メタ）アリルエーテル：ポリオール類〔アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンポリオール、炭水化物など〕のジまたはポリ（メタ）アリルエーテルたとえばポリエチレングリコールジアリルエーテルおよびアリル化デンプン、アリル化セルロース。

⑥ポリカルボン酸のジまたはポリアリルエステル：ジアリルフタレート、ジアリルアジペートなど。

⑦不飽和モノまたはポリカルボン酸とポリオールのモノ（メタ）アリルエーテルとのエステル：ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの（メタ）アクリル酸エステルなど。

⑧ポリアリロキシアルカン類：テトラアリロキシエタンなど。

化合物（２）の例としてはカルボキシル基、スルホン基および／または第四級アンモニウム塩基と反応性の基たとえばヒドロキシル基、エポキシ基、３級アミノ基などを含有するエチレン性不飽和化合物があげられる。具体的にはヒドロキシル基含有不飽和化合物〔N-メチロール（メタ）アクリルアミドなど〕およびエポキシ基含有不飽和化合物〔グリシジル（メタ）アクリレートなど〕ならびに３級アミノ基含有不飽和化合物〔（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルなど〕などがあげられる。

これらの架橋剤のうちで好ましいものは（１）の化合物であり、とくに好ましいものはN,N-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレートおよびテトラアリロキシエタンである。

架橋剤の量は、カルボキシル基及びあるいはスルホン基を有するビニル単量体および必要により併用される非イオン性単量体の合計重量に対して、通常0.01～10重量％、好ましくは0.1～5重量％である。

これらの単量体から構成される重合体としては、ポリアクリル酸ナトリウム架橋体、あるいはポリ２-アクリルアミド-２-メチルプロパン酸架橋体、あるいは通常のアニオン性の高吸水性樹脂〔たとえば、テン

isocyanate [Such as toluene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, 4,4'-di phenyl methane diisocyanate and NCO group-containing prepolymer (With reaction with above-mentioned polyisocyanate and active hydrogen atom-containing compound they can) ] with by reaction with hydroxyethyl (meth)acrylate.

.circle-4. G or poly vinyl compound : divinyl benzene, divinyl toluene, divinyl xylene, divinyl ether, divinyl ketone and tri vinyl benzene etc.

Di- of .circle-5. polyols or di- or poly (meth)allyl ether f or example polyethylene glycol diallyl ether and allylation starch and allylation cellulose of poly (meth)allyl ether : polyols [Such as alkylene glycol, glycerine, polyalkylene glycol, polyalkylene polyol and carbohydrate ].

Di- of .circle-6. polycarboxylic acid or poly allyl ester : diallyl phthalate, diallyl adipate etc.

.circle-7. unsaturated mono or polycarboxylic acid and (meth) acrylic acid ester etc of ester : polyethylene glycol mono allyl ether of mono (meth)allyl ether of polyol.

.circle-8. poly allyloxy alkanes : tetra allyloxy ethane etc.

It can increase ethylenically unsaturated compound which contains carboxyl group, sulfone group and/or quaternary ammonium salt group and thereactive group for example hydroxyl group, epoxy group and tertiary amino group etc as example of compound (2). Concretely hydroxyl group-containing unsaturated compound [Such as N- methylol (meth)acrylamide ] and epoxy group-containing unsaturated compound [Such as glycidyl (meth)acrylate ] and it can increase tertiary amino group-containing unsaturated compound [Such as dimethylamino ethyl (meth)acrylate and diethylamino ethyl (meth)acrylate ] etc.

Desirable ones are compound of (1) among these cross linking agent, especially desirable ones are N,N-methylene bis acrylamide, ethyleneglycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate and tetra allyloxy ethane.

Quantity of crosslinking agent, is 0.1 ~5 weight% usually 0.01~10 weight%, desirably vis-a-vis total weight of nonionic monomer which is jointly used by vinyl monomer and necessity to possess carboxyl group and or sulfone group.

It can increase sodium polyacrylate crosslinked article or poly 2- acrylamide - 2- methylpropanoic acid crosslinked article or highly water absorbant resin [hydrolysate of for example and temperature -

ブリーアクリルニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプンアクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステル酢酸ビニル共重合体のケン化物、部分中和ポリアクリル酸塩架橋体、架橋イソブチレン無水マレイン酸共重合体]などがあげられる。これらの重合体のうち好ましいのは、ポリアクリル酸ナトリウム架橋体、あるいはポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパン酸架橋体である。

ビニル単量体の重合方法としては、単量体および架橋剤を水性媒体に溶解して水性溶液とした後、必要により分散剤の存在下、疎水性溶媒（ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、クロロベンゼンなど）中に分散・乳化あるいは懸濁させて重合するいわゆる逆相乳化あるいは懸濁重合法が用いられる。

逆相乳化重合法を用いることにより、乾燥時の平均粒径が1  $\mu\text{m}$ 以下の吸水性樹脂を1段階で得ることができる。

カチオン性基含有の高分子架橋体としては、カチオン性ビニル単量体及び必要により非イオン性単量体及び必要により架橋剤を構成成分とする架橋重合体があげられる。

カチオン性ビニル単量体としては、カチオン性を示すものであればいずれでもよいが、好ましくは第四級アンモニウム塩基を有するものである。

第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性ビニル単量体としては、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物【たとえば（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドまたはプロマイド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、（メタ）アクリロイルオキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなど】；ジアルキルアミノヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物【たとえば（メタ）アクリロイルオキシヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドまたはプロマイド、（メタ）アクリロイルオキシヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、（メタ）アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなど】；ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリルアミドとアルキル

acrylonitrile graft copolymer, neutral substance of starch - acrylic acid graft polymer, saponate of acrylic acid ester - vinyl acetate copolymer, partial neutralization polyacrylic acid salt crosslinked article and crosslinking isobutylene - maleic anhydride copolymer] etc of conventional anionic as polymer which is formed from these monomer. Fact that among these polymer it is desirable, is sodium polyacrylate crosslinked article or the poly 2- acrylamide - 2- methylpropanoic acid crosslinked article.

As polymerization method of vinyl monomer, melting monomer and crosslinking agent in the aqueous medium, after making aqueous solution, dispersion & emulsification or the suspension being able to point under existing of dispersant and in the hydrophobic solvent (Such as hexane, cyclohexane, toluene and chlorobenzene) in accordance with necessary, it can use so-called reverse phase emulsification or suspension polymerization method which you polymerize.

Average particle diameter when drying can obtain water-absorbant resin of 1  $\mu\text{m}$  or less with single step by using reverse phase emulsion polymerization method.

As polymer crosslinked article of cationic group-containing, it can increase crosslinked polymer which designates the crosslinking agent as ingredient with cationic vinyl monomer and necessity with nonionic monomer and necessity.

As cationic vinyl monomer, if it is something which shows cation, it is good whichever, but it is something which possesses quaternary ammonium salt group desirably.

Of dialkyl amino alkyl (meth)acrylate and of alkyl halide or of dialkyl sulfate reaction product [Such as for example (meth)acryloyloxy ethyl trimethyl ammonium chloride or bromide, (meth)acryloyloxy ethyl trimethyl ammonium methosulfate, (meth)acryloyloxy ethyl dimethyl ethyl ammonium chloride, (meth)acryloyloxy ethyl diethyl methyl ammonium chloride, (meth)acryloyloxy ethyl dimethyl benzyl ammonium chloride, (meth)acryloyloxy propyl trimethyl ammonium chloride and (meth)acryloyloxy propyl trimethyl ammonium methosulfate]; of the dialkyl amino hydroxyalkyl (meth)acrylate and of alkyl halide or of dialkyl sulfate reaction product [Such as for example (meth)acryloyloxy hydroxyethyl trimethyl ammonium chloride or bromide, (meth)acryloyloxy hydroxyethyl trimethyl ammonium methosulfate and (meth)acryloyloxy hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride]; of dialkyl amino alkyl (meth)acrylamide and of alkyl halide or of dialkyl sulfate reaction product [chloride or bromide of for example trimethyl aminoethyl (meth)acrylamide, chloride of trimethyl aminopropyl (meth)acrylamide, such as chloride of diethyl methylamino propyl (meth)acrylamide]; of

ルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物 [たとえばトリメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミドの塩化物または臭化物、トリメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドの塩化物、ジエチルメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミドの塩化物など] ; ジアルキルアミノヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミドとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物 [たとえばトリメチルアミノヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミドの塩化物、トリメチルアミノヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミドの塩化物、ジエチルメチルアミノヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミドの塩化物など] ; N-アルキルピリジニウムハライド [たとえばN-メチル-2-ピリジニウムクロライドまたはプロマイド、N-メチル-4-ピリジニウムクロライドなど]、トリアルキルアールアンモニウムハライド [たとえばトリメチルアールアンモニウムクロライドまたはプロマイド、トリエチルアールアンモニウムクロライドなど] およびこれらの2種以上の混合物があげられる。これらのうち好ましいものは、ジアルキルアミノ (メタ) アクリレートとアルキルハライドとの反応物である。

上記の単量体で構成される重合体中に占めるカチオン性ビニル単量体の量は、通常10モル%以上、好ましくは50モル%以上である。

必要により用いられる非イオン性ビニル単量体および架橋剤の種類と量は、アニオン性ビニル単量体の項で説明したものと同様でよい。

また、これらの単量体で構成される重合体としては、たとえば、ポリアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド架橋重合体などがあげられる。

重合方法、及び平均粒径  $1 \mu m$  以下にする方法は、アニオン性ビニル単量体の項で説明した方法と同様の方法でよい。

非イオン性基含有高分子架橋体としては非イオン性ビニル単量体及び必要により架橋剤を構成成分とする架橋重合体が挙げられる。非イオン性ビニル単量体及び必要により用いる架橋剤はアニオン性基含有高分子架橋体の項で説明したものと同一でよい。

必要により用いる架橋剤の量は重合体中において10%以下である。

また、これらの単量体で構成される重合体としては、ポリアクリルアミド架橋重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート架橋重合体などがあげられる。

dialkyl amino hydroxyalkyl (meth)acrylamide and reaction product [chloride of for example trimethyl amino hydroxyethyl (meth)acrylamide, chloride of trimethyl amino hydroxypropyl (meth)acrylamide, such as chloride of diethyl methylamino hydroxypropyl (meth)acrylamide] ; N-alkyl vinyl pyridinium halide of alkyl halide or dialkyl sulfate [Such as for example N-methyl-2-vinyl pyridinium chloride or bromide and N-methyl-4-vinyl pyridinium chloride], trialkyl allyl ammonium halide [Such as for example trimethyl allyl ammonium chloride or bromide and triethyl allyl ammonium chloride] and it can increase blend of these 2 kinds or more as cationic vinyl monomer which possesses the quaternary ammonium salt group. Among these desirably thing is reaction product of dialkyl amino (meth)acrylate and the alkyl halide.

Quantity of cationic vinyl monomer which is occupied in polymer which is formed with above-mentioned monomer, is 50 mole% or greater usually 10 mole% or greater, desirably.

Kind and amount of nonionic vinyl monomer and cross linking agent which are used in accordance with necessary may be similar to those which are explained with section of anionic vinyl monomer.

In addition, it can increase for example and poly acryloyloxy ethyl trimethyl ammonium chloride crosslinked polymer etc as polymer which is formed with these monomer.

Method which is made polymerization method, and average particle diameter  $1 \mu m$  or less may be method which is similar to method which is explained with section of the anionic vinyl monomer.

As nonionic group content polymer crosslinked article you can list crosslinked polymer which designates the crosslinking agent as ingredient with nonionic vinyl monomer and necessity. crosslinking agent which is used with nonionic vinyl monomer and necessity may be same as those which are explained with section of anionic group-containing polymer crosslinked article.

Quantity of crosslinking agent which is used in accordance with necessary is 10% or lower in polymer.

In addition, it can increase poly acrylamide crosslinked polymer and poly hydroxyethyl acrylate crosslinked polymer etc as polymer which is formed with these monomer.



重合方法、および平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下にする方法は、アニオン性基含有高分子架橋体の項で説明した方法と同様の方法でよい。

アニオン性基とカチオン性基含有の両性高分子架橋体としてはアニオン性ビニル単量体とカチオン性ビニル単量体及び必要により非イオンビニル単量体及び必要により架橋剤を構成成分とする架橋重合体が挙げられる。アニオン性ビニル単量体、カチオン性ビニル単量体及び必要により用いられる非イオンビニル単量体、架橋剤は前述で説明したものと同じでよい。

本発明で用いる両性吸水性樹脂において、カチオン性ビニル単量体とアニオン性ビニル単量体のモル比は、要求される吸水性能、吸水ゲル強度などの条件により種々変化するが通常85:15~15:85であり、好ましくは、70:30~30:70である。

重合体において、カチオン性ビニル単量体とアニオン性ビニル単量体の合計量は通常10モル%以上、好ましくは、50モル%以上である。

また、これらの単量体で構成される重合体としては、例えば、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸とのモル比1:1の両性架橋重合体があげられる。

重合方法、及び平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下にする方法は、アニオン性基含有高分子架橋体の項で説明した方法と同様の方法でよい。

これらの平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  以下の吸水性樹脂を熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂に分散する場合、吸水性樹脂の種類は目的に応じて選べば良く、1種あるいはそれらの混合物でもよい。

例えば、高吸水性が優れた成形物が目的の場合、アニオン性架橋高分子が好ましく、耐塩吸水性が優れた成形物が目的の場合、両性架橋高分子が好ましい。

また、分散する吸水性樹脂は必ずしも乾燥状態にある必要はなく、成形時支障がない範囲で、含水状態のものを用いてもよい。

本発明で用いる界面活性剤は親水性の吸水性樹脂を熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂中に良好に分散せしめ、また相溶性を高める効果がある。本発明で用

Method which is made polymerization method, and average particle diameter  $1\ \mu\text{m}$  or less may be method which is similar to method which is explained with section of the anionic group-containing polymer crosslinked article.

As amphoteric polymer crosslinked article of anionic group and cationic group-containing you can list crosslinked polymer which designates crosslinking agent as ingredient with anionic vinyl monomer and cationic vinyl monomer and necessity with nonionic vinyl monomer and necessity. nonionic vinyl monomer and crosslinking agent which are used by anionic vinyl monomer, cationic vinyl monomer and necessity may be same as those which are explained with earlier description.

In amphoteric water-absorbant resin which is used with this invention, mole ratio of cationic vinyl monomer and the anionic vinyl monomer various can change with condition of water absorption and the water absorption gel strength etc which are required, but it is a 85:15~15:85 usually, desirably, it is a 70:30~30:70.

In polymer, total amount of cationic vinyl monomer and anionic vinyl monomer usually 10 mole% or greater, desirably, it is a 50 mole% or greater.

In addition, it can increase amphoteric crosslinked polymer of mole ratio 1:1 of for example, the acryloyloxy ethyl trimethyl ammonium chloride and acrylic acid as polymer which is formed with these monomer.

Method which is made polymerization method, and average particle diameter  $1\ \mu\text{m}$  or less may be method which is similar to method which is explained with section of the anionic group-containing polymer crosslinked article.

When water-absorbant resin of these average particle diameter  $1\ \mu\text{m}$  or less it disperses to thermoplastic resin or solvent solubility resin, the types of water-absorbant resin if it chooses according to object it is good, is good even with 1 kind or mixture of those.

When molded article where for example and superabsorbent are superior is the objective, anionic crosslinked polymer is desirable, when molded article where salt resistance hygroscopic is superior is objective, amphoteric crosslinked polymer is desirable.

In addition, in range which as for water-absorbant resin which is dispersed always as for necessity to be dry state is not, when forming is not hindrance, making use of those of water containing state it is good.

Surfactant which is used with this invention hydrophilic water-absorbant resin satisfactorily the dispersion obtaining, is an effect which in addition raises

いる吸水性樹脂は  $1\ \mu\text{m}$  以下であるため、成形時に  
いて、含水ゲルの離脱はほとんどないが、ポリエチ  
レンのように熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂  
の極性が小さく、吸水性樹脂との相溶性が比較的悪い  
とき、界面活性剤を適当量混合してもよい。

そのような界面活性剤としては  $\text{HLB} = 1 \sim 15$ 、好ま  
しくは、 $1.5 \sim 12$  のものが優れている。 $\text{HLB}$  未満ある  
いは  $15$  を越えると相溶性は改良されない。 $\text{HLB}$  が  $1 \sim$   
 $15$  の範囲に入っておれば、特に組成は限定しない。例  
えば、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加  
物、高級アルコールのエチレン付加物、ポリプロピレ  
ングリコールのエチレンオキシド付加物、脂肪酸ポリ  
エチレングリコールエステルなどがあげられる。

必要により用いる界面活性剤の量は、熱可塑性樹脂  
あるいは溶剤可溶性樹脂の組成にもよるが、吸水性樹  
脂の平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以下であれば、通常吸水性樹脂  
の重量に対し、 $0.5 \sim 200\%$ 、好ましくは  $1.0 \sim 150\%$  で  
ある。 $0.5\%$  より少ないと含水ゲルの離脱防止効果が減  
少し、 $200\%$  以上添加してもその効果が変わらない。

本発明で用いる熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹  
脂としては、特に限定はなく、市販の樹脂成形機を用  
い、成形可能なものであればいずれでも良い。

例えば、熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂とし  
ては、ポリオレフィン系樹脂 [例えば、ポリエチレン  
、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチ  
レン、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、マレイン  
化EVA、EVA酸化物、エチレン-(メタ)アクリル酸  
共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共  
重合体、ポリスチレン、ポリビニルアルコール (PVA)  
など]、ポリエステル系樹脂 [例えば、ポリエチレン  
テレフタレートなど]、ポリアクリロニトリル系樹脂  
、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ゴム系樹  
脂 [例えばブチルゴム、イソpreneゴム、ブタジエン  
ゴム、クロロpreneゴム、スチレン-ブタジエン共重  
合ゴムなどの合成ゴム、及び天然ゴム]、天然樹脂 [ミ  
ツロウ、牛脂など]、長鎖脂肪酸エステル、ポリアル  
キレンオキシド付加物 [ポリエチレングリコール  
、高級アルコールのエチレンオキシド付加物など]  
などがあげられる。PVA、EVA酸化物、ポリアクリロ  
ニトリル系樹脂などは溶剤に溶解して成形することが  
できる。

これらの樹脂は用途によって、便宜選ぶことができ  
、1種あるいはそれらの混合物を用いることができる

compatibility in thermoplastic resin or solvent solubility  
resin. Because it is a  $1\ \mu\text{m}$  or less, separation of  
containing water gel for most part there is not a water-  
absorbant resin which is used with this invention in  
when forming, but like polyethylene etc polarity of  
thermoplastic resin or solvent solubility resin is small,  
when the compatibility of water-absorbant resin is bad  
relatively, surfactant suitable amount is possible to mix.

As that kind of surfactant  $\text{HLB} = 1 \sim 15$ , desirably, those  
of  $1.5 \sim 12$  are superior. When it exceeds under or  $15$   
 $\text{HLB}$ , compatibility is not improved. If  $\text{HLB}$  has entered  
into range of  $1 \sim 15$ , it does not limit especially  
composition. ethylene oxide addition product of for  
example and alkylphenol, ethylene addition ones of  
higher alcohol, it can increase ethylene oxide addition  
product and polyethylene glycol aliphatic ester ester  
etc of polypropylene glycol.

Quantity of surfactant which is used in accordance with  
necessary depends on also composition of  
thermoplastic resin or solvent solubility resin, but if  
average particle diameter of water-absorbant resin is  $1\ \mu\text{m}$   
or less,  $0.5 \sim 200\%$ , it is a  $1.0 \sim 150\%$   
desirably vis-a-vis weight of water-absorbant resin  
usually. When it is less than  $0.5\%$ , separation  
preventing effect of containing water gel decreases,  $200\%$   
or higher adds and effect does not change.

There is not especially limitation as thermoplastic resin  
or solvent solubility resin which is used with this  
invention, and they are moldable ones if making use of  
the commercial resin molding machine, it is good  
whichever.

As for example, thermoplastic resin or solvent solubility  
resin, polyolefin resin [for example, polyethylene  
and polypropylene, such as polyvinyl chloride,  
chlorinated polyethylene, ethylene-vinyl acetate  
copolymer (EVA), maleic acid modification EVA, EVA  
saponate, ethylene-(meth)acrylic acid copolymer,  
ethylene-(meth)acrylic acid ester copolymer,  
polystyrene and polyvinyl alcohol (PVA)], polyester  
resin [Such as for example and polyethylene  
terephthalate], the polyacrylonitrile resin, polyurethane  
resin, polyamide resin and rubber type resin  
[synthetic rubber, and natural rubber of for example  
butyl rubber, isoprene rubber, butadiene rubber,  
chloroprene rubber and styrene-butadiene copolymer  
rubber etc], natural resin [Such as beeswax and  
tallow], it can increase long chain fatty acid ester and  
polyalkylene oxide adduct [Such as ethylene  
oxide addition product of polyethylene glycol and  
higher alcohol] etc. Melting PVA, EVA saponate and  
polyacrylonitrile resin etc in solvent, it is possible to  
form

These resin convenience can choose with application, they  
are possible to use 1 kind or mixture of those.

また、ここで言う溶剤とは樹脂を可溶化するものであればいずれでもよい。

例えば、芳香族系溶剤〔ベンゼン、トルエン、キシレンなど〕、炭化水素系溶剤〔ヘキサン、シクロヘキサンなど〕、極性溶剤〔水、アセトン、メタノール、DMF、DMSOなど〕があげられる。

吸水性樹脂と熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶樹脂との重量比は成形物の用途により、設定することができるが、吸水能力と成形性から、通常、3:97~80:20である。

吸水性樹脂が3より少ないと吸水性が劣り、80を越えると成形が困難となる。

本発明の成形性吸水性樹脂組成物の具体例としては、アクリル酸Na高分子架橋体がソルビタンモノステアレート (SPAN60) を用いて分散したEVA、アクリル酸Naとアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドとの両性高分子架橋体がノニルフェノールエチレンオキサイド付加物を用いて分散したポリエチレンなどがあげられる。

平均粒径1  $\mu$ m以下の吸水性樹脂の熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂への分散方法としては、熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶性樹脂を加熱もしくは溶剤に溶解した系に、逆相乳化重合後の吸水性樹脂エマルジョン及び必要により界面活性剤を添加し、分散した後、溶剤を除去する方法があげられる。

これらの分散は、成形前に行い適当な形状〔例えばペレット、棒状、シートなど〕に調整しても良いし、分散と成形を同時に行っても良い。

平均粒径1  $\mu$ m以下の吸水性樹脂が分散された本発明の成形性吸水性樹脂を用いた成形品は、成形時の形状において水の吸水量が自重の10~80000%、好ましくは10~50000%であり、かつ、平衡吸水時、吸水性樹脂含水ゲルの成形品からの離脱が10%以下である。成形品の吸水量が10%未満では吸水を目的とした種々の用途において吸水能が不足であり、80000%を越えると成形品の強度が著しく減少し、実使用に耐えれなくなる。また、含水ゲルの離脱が10%以上では、接触感、吸水能の経時安定性が問題となり、実使用が困難となる。

In addition, if it is something which solubilizing does resin the solvent referred to here, it is good whichever.

For example and aromatic solvent [Such as benzene, toluene and xylene], hydrocarbon solvent [Such as hexane and cyclohexane], it can increase polar solvent [Such as water, acetone, methanol, DMF and DMSO].

Of water-absorbant resin and to set with application of molded article, it is possible the weight ratio of thermoplastic resin or solvent soluble resin, but from water absorbing capability and moldability, usually, it is a 3:97~80:20.

When water-absorbant resin is less than 3, when hygroscopic decoy, exceeds the 80, formation becomes difficult.

As embodiment of moldability water-absorbant resin composition of this invention, acrylic acid Na polymer crosslinked article it can increase the EVA, acrylic acid Na and amphoteric polymer crosslinked article of acryloyloxy ethyl trimethyl ammonium chloride is dispersed making use of the nonyl phenol ethylene oxide addition product polyethylene etc which are dispersed making use of sorbitan mono stearate (SPAN60).

As thermoplastic resin of water-absorbant resin of average particle diameter 1  $\mu$ m or less or dispersing method to solvent solubility resin, the thermoplastic resin or solvent solubility resin it adds surfactant to system which melts in heating or solvent, water-absorbant resin emulsion after reverse phase emulsion polymerization and in accordance with necessary, after dispersing, it can increase method which removes the solvent.

It does these dispersion, before forming and is good adjusting the suitable form [Such as for example pellet, rod shape and sheet] and, it is good being dispersion and formations simultaneously.

As for molded article which uses moldability water-absorbant resin of this invention where water-absorbant resin of the average particle diameter 1  $\mu$ m or less is dispersed, amount of absorbed water of water 10~80000% of its own weight, is 10~50000% desirably in geometry when forming, at same time, at the time of equilibrium water absorption, separation from molded article of water-absorbant resin containing water gel is the 10% or lower. water absorbing ability is insufficient amount of absorbed water of molded article under 10% in the various application which designates water absorption as objective, when it exceeds the 80000%, strength of molded article decreases considerably, withstands the practical use and becomes not without. In addition, separation of containing water gel with 10%

組成物の成形可能な任意の形状とは粉末、ペレット、棒状、フィルム、シート、繊維などがあげられる。

成形する方法としては、特に限定はなく、通常の成形機「例えば、造粒機、ペレタイザー、溶融押出成形機、カレンダーロール、キャスト機など」を用いて、①吸水性樹脂が分散した熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶樹脂を成形するか、②吸水性樹脂と熱可塑性樹脂あるいは溶剤可溶樹脂への分散と成形を同時に行えばよい。

また、本発明において、吸水性樹脂、熱可塑性樹脂あるいは溶媒可溶性樹脂に増量剤、添加剤として、有機質粉体（例えば、パルプ粉末、デンプン・セルロース誘導体、天然多糖類など）、無機質粉体（例えば、パーミライト、ゼオライト、シリカ、パーミキュライト、ベントナイト、タルク、活性炭など）等を必要により適量配合することができる。また、酸化防止剤、可塑剤、防かび剤、着色剤、薬効成分、香料なども必要により添加することができる。これらの増量剤、添加剤の量は、成形性高吸水性組成物の重量に対し通常10重量%以下である。

#### [製造例]

以下、製造例により本発明に用いる吸水性樹脂を説明するが、本発明に用いる吸水性樹脂はこれに限定されるものではない。以下において、部は重量部を表す。

尚、吸水性樹脂の粒径は湿式超遠心沈降法（堀場製作所製 CAPA-700使用）により測定した。

また、吸水性樹脂の吸水量は種々の方法により測定可能であるが、ブルーデキストリン水溶液を用いた吸光度法（特開昭62-54751記載）を応用して測定した。即ち、高分子量のブルーデキストリンは吸水性樹脂に吸収されないため、吸水率によりブルーデキストリンの濃度に変化し、この変化を吸光度で測定し吸水量に換算する方法である。

#### a) ブルーデキストリン水溶液の調整

or more, stability over time of the contact feeling and water absorbing ability becomes problem, practical use becomes difficult.

Shape of moldable option of composition it can increase powder, the pellet, rod shape, film, sheet and fiber etc.

There is not especially limitation as method which forms, thermoplastic resin or solvent soluble resin which. circle-1. water-absorbant resin disperses conventional molding machine " for example, granulator and pelletizer, melt extrusion molding machine, making use of calendaring roll and the casting machine etc ], it forms, or to circle-2. water-absorbant resin and should have dispersed thermoplastic resin or solvent soluble resin and it forms simultaneously.

In addition, in this invention, as extender and additive, organic powder (Such as for example, pulp powder, starch cellulose derivative and natural polysaccharides), the inorganic powder (for example and per Miller I jp7, such as zeolite, silica, vermiculite (DANA 71.2. 2d.3), bentonite, talc and activated carbon) etc suitable amount to combine, it is possible in water-absorbant resin, the thermoplastic resin or solvent soluble resin in accordance with necessary. In addition, it is possible to add antioxidant, plasticizer, fungicide, the colorant, active ingredient and fragrance etc in accordance with necessary. Usually these extender, quantity of additive is 10 wt% or less vis-a-vis the weight of moldability superabsorbent composition.

#### [ Production Example ]

Water-absorbant resin which is used for this invention below, with Production Example is explained, but water-absorbant resin which is used for this invention is not something which is limited in this. In below, section displays parts by weight.

Furthermore, it measured particle diameter of water-absorbant resin due to wet type ultracentrifugation sedimentation method (Horiba Ltd. (DB 69-053-7410) make CAPA-700 use).

In addition, amount of absorbed water of water-absorbant resin it is a measurable with various methods, but applying light absorption method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-54751 statement) which uses blue dextrin aqueous solution, it measured. Namely, as for blue dextrin of high molecular weight because it is not absorbed in the water-absorbant resin, concentration of blue dextrin changes with moisture absorption, it is a method which measures this change with absorbance and converts to the amount of absorbed water.

#### A) adjustment of blue dextrin aqueous solution

0.03%のブルーデキストリン (BD) 溶液はブルーデキストリン0.3部を0.003重量%トリトンX100 (TO) 水溶液100部に溶解して調整される。

b) 吸水性樹脂の吸水平衡

BD溶液20部及びTO水溶液20部に、吸水性樹脂0.01~0.2部を入れ、攪拌下2時間吸水平衡させる。平衡後、懸濁液を遠心分離して各上澄みを分離する。

c) 吸水量の測定

各上澄みの吸光度を精度0.001になるよう分光光度計で測定し、次式により、吸水量を求めた。

$$\text{吸水量 (g/g)} = \frac{(\text{BD 溶液の重量})}{(\text{吸水性樹脂の重量})} \times \left( 1 - \frac{(\text{BD 溶液吸光度})}{(\text{BD 上澄み吸光度} - \text{TO 上澄み吸光度})} \right)$$

製造例 1

反応容器にシクロヘキサン400部、乳化剤としてソルビタンモノステアレート (SPAN60) 26部を入れ、50°Cにて溶解しながら窒素置換を行った。アゾイソブチロニトリル (AIBN) 0.01部をフラスコに添加し、N,N'-メチレンビスアクリルアミド含有 (対モノマー0.02wt%) のアクリル酸Na (中和度74mol%) 45重量%モノマー水溶液200部gの内30部を滴下した。約30分で系が青白くなり重合が開始したことがわかる。滴下1時間後、AIBN0.05部を反応容器に添加し、残りのモノマー水溶液を1.5時間かけて滴下した。

60°Cで熟成を1時間行った後、溶剤還流下で共沸しながら、重合体ミセル中の水を脱水し、吸水性樹脂が分散したエマルジョン (A) シクロヘキサン溶液を得た。

エマルジョン (A) 中の吸水性樹脂固形分: 18wt%

吸水性樹脂の平均粒径: 0.2 μm

Blue dextrin (BD) solution of 0.03 % is adjusted melting blue dextrin 0.3 part in 0.003 wt% Triton X100 (TO) aqueous solution 100 parts.

B) water absorption equilibrium of water-absorbant resin

You insert water-absorbant resin 0.01~0.2 part in BD solution 20 part and TO aqueous solution 20 part, under agitating the 2 hours water absorption equilibrium can point. After equilibrium, centrifugal separation doing suspension, it separates each supernatant.

C) measurement of amount of absorbed water

Absorbance of each supernatant in order to become precision 0.001, was measured with spectrophotometer, amount of absorbed water was sought with next formula.

Production Example 1

While inserting sorbitan mono stearate (SPAN60) 26 part in reactor as cyclohexane 400 part and emulsifier, with 50 °C melting it did nitrogen substitution. azoisobutyronitrile (AIBN) 0.01 part was added to flask, inside 30 part of acrylic acid Na (degree of neutralization 74 mol%) 45 wt% monomer aqueous solution 200 part g of the N,N'-methylene bis acrylamide content (Anti-monomer 0.02 wt%) was dripped. Approximately, system becomes blue white with 30 min and it understands that polymerization starts. After dripping 1 hour, it added AIBN 0.05 part to reactor, 1.5 hours applied remaining monomer aqueous solution and dripped.

While with 60 °C 1 hour after saying maturing, azeotropic boiling doing under solvent circulation, dehydration it did water in polymer micelle, it obtained the emulsion (A) cyclohexane solution which water-absorbant resin disperses.

Water-absorbant resin solid component : 18 wt% in emulsion (A)

Average particle diameter : 0.2 μm of water-absorbant resin

また、エマルジョン（Ａ）を超遠心分離機にかけ、溶剤と分離して、吸水性樹脂固形分を回収した。

このものの吸水量は400g/gであった。

#### 製造例 2

反応容器のフラスコにシクロヘキサン310部、乳化剤としてソルビタンモノステアレート（SPAN60）20部、エマルジョン（Ａ）155部を入れ、50℃にて溶解しながら窒素置換を行った。

AIBN 0.01部をフラスコに添加し、N,N'-メチレンビスアクリルアミド含有（対モノマー0.02wt%）のアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド80wt%水溶液82部の内、25部を滴下した。

滴下1時間後、AIBN 0.05部をフラスコに添加し、残りのモノマー水溶液を1時間かけて滴下した。

60℃で熟成を1時間行った後、溶剤還流下で共沸しながら、脱水し、アニオン性架橋高分子とカチオン性架橋高分子が2層構造になっている吸水性樹脂が分散したエマルジョン（Ｂ）シクロヘキサン溶液を得た。

エマルジョン（Ｂ）中の吸水性樹脂固形分：15wt%

吸水性樹脂の平均粒径：0.4 μm

また、エマルジョン（Ｂ）を超遠心分離機にかけ、溶剤と分離して、吸水性樹脂固形分を回収した。

このものの吸水量は280g/gであった。

#### 製造例 3

市販の吸水性樹脂微粉品「サンウェット IM-300 MPS」（粒径10~30 μm）40部、SPAN60 10部、シクロヘキサン160部を所定の容器に入れ、超音波ホモジナイザーを用いて、20℃にて4時間、粉碎したところ、エマルジョン（Ｃ）シクロヘキサン溶液を得た。

エマルジョン（Ｃ）中の吸水性樹脂固形分：19wt%

吸水性樹脂の平均粒径：0.9 μm

In addition, you applied emulsion (A) on ultracentrifuge, separated with the solvent, collected water-absorbant resin solid component.

Amount of absorbed water of this ones was 400 g/g.

#### Production Example 2

While inserting sorbitan mono stearate (SPAN60) 20 part and emulsion (A) 155 part in flask of reactor as the cyclohexane 310 part and emulsifier, with 50 °C melting it did nitrogen substitution.

AIBN 0.01 part was added to flask, among acryloyloxy ethyl trimethyl ammonium chloride 80 wt% aqueous solution 82 part of N,N'-methylene bis acrylamide content (Anti-monomer 0.02 wt%), 25 part was dripped.

After dripping 1 hour, it added AIBN 0.05 part to flask, 1 hour applied remaining monomer aqueous solution and dripped.

While with 60 °C 1 hour after saying maturing, azeotropic boiling doing under solvent reflux, dehydration it did, it obtained emulsion (B) cyclohexane solution which the water-absorbant resin where anionic crosslinked polymer and cation crosslinked polymer become 2-layer structure disperses.

Water-absorbant resin solid component : 15 wt% in emulsion (B)

Average particle diameter : 0.4 μm of water-absorbant resin

In addition, you applied emulsion (B) on ultracentrifuge, separated with the solvent, collected water-absorbant resin solid component.

Amount of absorbed water of this ones was 280 g/g.

#### Production Example 3

Commercial water-absorbant resin fine powder item "San-wet IM-300 MPa S" (particle diameter 10~30 μm) 40 part, SPAN60 10 part and margin hexane 160 part were inserted in predetermined container, making use of ultrasonic homogenizer, with 20 °C the 4 hours and when powder fragment it does, emulsion (C) cyclohexane solution was obtained.

Water-absorbant resin solid component : 19 wt% in emulsion (C)

Average particle diameter : 0.9 μm of water-absorbant resin

また、エマルジョン（C）を超遠心分離機にかけ、溶剤と分離して、吸水性樹脂固形分を回収した。

このものの吸水量は580g/gであった。

#### 製造例 4

製造例 1 のエマルジョン（A）の回収吸水性樹脂固形分10部をシクロヘキサン30部に分散し、超音波ホモジナイザーを用いて、20℃にて1時間、再解砕したところ、エマルジョン（D）シクロヘキサン溶液を得た。

エマルジョン（D）中の吸水性樹脂固形分：25wt%

吸水性樹脂の平均粒径：0.9 μm

#### [実施例]

以下、実施例により本発明の成形性吸水性樹脂組成物を説明するが、これに限定されるものではない。以下において、部は重量部を表す。

尚、本発明の成形性吸水性樹脂組成物の吸水量は重量変化法を用いて測定した。

即ち、250メッシュのナイロン性の袋に試験片5gを入れ、イオン交換水中に10時間浸漬する。ナイロン性袋を取り出して、15分水切りを行った後、重量を測定し、その増加量の $1/5 \times 100$ を吸水量（%対自重）とする。

本発明の成形性吸水性樹脂組成物の吸水時における含水ゲルの離脱性は、蒸発残渣法により評価した。

即ち、試験片の吸水量を重量変化法を用いて測定した後、80メッシュのステンレス金網にて濾過する。濾液を蒸発完固し、残渣の量を測定して、次式より含水ゲルの離脱性を評価した。

離脱性（%）＝残渣の量・100/5・成形性吸水性樹脂組成物中の吸水性樹脂の固形分

#### 実施例 1

トルエン300部、低密度ポリエチレン（三菱油化製

In addition, you applied emulsion (C) on ultracentrifuge, separated with the solvent, collected water-absorbant resin solid component.

Amount of absorbed water of this ones was 580 g/g.

#### Production Example 4

Collection water-absorbant resin solid component 10 part of emulsion (A) of Production Example 1 was dispersed to the cyclohexane 30 part, making use of ultrasonic homogenizer, with 20 °C 1 hour, when there-fracture it does, emulsion (D) cyclohexane solution was obtained.

Water-absorbant resin solid component :25 wt% in emulsion (D)

Average particle diameter :0.9 μm of water-absorbant resin

#### [ Working Example ]

Moldability water-absorbant resin composition of this invention is explained below, with Working Example, but it is not something which is limited in this. In below, section displays parts by weight.

Furthermore, it measured amount of absorbed water of moldability water-absorbant resin composition of this invention making use of weight change method.

Namely, you insert test piece 5g in nylon characteristic sack of the 250 mesh, 10 hours soak in deionized water. Removing nylon characteristic sack, after doing 15 amount dewatering, it measures weight, amount of absorbed water ( % anti- its own weight ) with does  $1/5 \times 100$  of the increased weight.

You appraised separation characteristic of containing water gel at time of water absorption of moldability water-absorbant resin composition of this invention, with evaporation residue method.

Namely, after measuring amount of absorbed water of test piece making use of weight change method, with stainless steel metal screen of 80 mesh it filters. filtrate was done evaporation finishing hard, quantity of the residue was measured, separation characteristic of containing water gel was appraised from next formula.

Quantity of separation characteristic ( % ) = residue & solid component of water-absorbant resin in 100/5 moldability water-absorbant resin composition

#### Working Example 1

You inserted toluene 300 part and low density polyet

LEDポリエチ) 100部を所定の容器に入れ、80℃にて完全に溶解した後、エマルジョン(A) 130部を滴下して、混合分散した。

得られた分散液を離型紙上に流延・乾燥した後、粉碎して、吸水性樹脂がポリエチレン中に分散した本発明の成形性吸水性樹脂組成物(E)を得た。

成形性吸水性樹脂組成物(E)をブラベンダー成形機を用いてインフレーション成形して得られたフィルムの吸水量及び含水ゲルの離脱性を表1に記す。

#### 実施例 2

実施例1において、エマルジョン(A) 130部の代わりにエマルジョン(A) 260部を用いた以外は同様にして、本発明の成形性吸水性樹脂組成物(F)を得た。

成形性吸水性樹脂組成物(F)をブラベンダー成形機を用いてインフレーション成形して得られたフィルムの吸水量及び含水ゲルの離脱性を表1に記す。

#### 実施例 3

トルエン300部、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA) (三菱油化製 ポリエチEVA25K: 酢酸ビニル含量11%) 100部を容器に入れ、80℃にて完全に溶解した後、エマルジョン(A) 260部を滴下して、混合分散した。

得られた分散液を離型紙上に流延・乾燥した後、凍結粉碎して、吸水性樹脂がEVA中に分散した本発明の成形性吸水性樹脂組成物(G)を得た。

成形性吸水性樹脂組成物(G)をブラベンダー成形機を用いてインフレーション成形して得られたフィルムの吸水量及び含水ゲルの離脱性を表1に記す。

#### 実施例 4

トルエン300部、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA) (三菱油化製 ポリエチX700: 酢酸ビニル含量33%) 100部を容器に入れ、80℃にて完全に溶解した後、エマルジョン(B) 310部を滴下して、混合分散した。

ylene (Mitsubishi Yuka make LED polyethylene) 100 parts in predetermined container, with the 80 °C after melting completely, you dripped emulsion (A) 130 part, blending did.

Casting after drying, powder fragment doing dispersion on which is obtained on the release paper, you obtained moldability water-absorbant resin composition (E) of this invention which water-absorbant resin disperses in polyethylene.

Inflation molding doing moldability water-absorbant resin composition (E) making use of Brabender molding machine, you inscribe the amount of absorbed water of film which can and separation characteristic of the containing water gel to Table 1.

#### Working Example 2

In Working Example 1, other than using emulsion (A) 260 part in place of emulsion (A) 130 part, the moldability water-absorbant resin composition (F) of this invention was obtained with as similar.

Inflation molding doing moldability water-absorbant resin composition (F) making use of Brabender molding machine, you inscribe the amount of absorbed water of film which can and separation characteristic of the containing water gel to Table 1.

#### Working Example 3

You inserted toluene 300 part and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) (Mitsubishi Yuka make polyethylene EVA 25K: vinyl acetate content 11 %) 100 parts in container, with the 80 °C after melting completely, you dripped emulsion (A) 260 part, blending did.

Casting after drying, freeze-fracture doing dispersion which is obtained on the release paper, you obtained moldability water-absorbant resin composition (G) of this invention which water-absorbant resin disperses in EVA.

Inflation molding doing moldability water-absorbant resin composition (G) making use of Brabender molding machine, you inscribe the amount of absorbed water of film which can and separation characteristic of the containing water gel to Table 1.

#### Working Example 4

You inserted toluene 300 part and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) (Mitsubishi Yuka make polyethylene X700: vinyl acetate content 33 %) 100 parts in container, with the 80 °C after melting completely, you dripped emulsion (B) 310 part, blending did.



得られた分散液を離型紙上にキャスト・乾燥して、吸水性樹脂がフィルム状EVA中に分散した本発明の成形性吸水性樹脂組成物（H）を得た。得られたフィルムの吸水量及び含水ゲルの離脱性を表1に記す。

#### 実施例 5

実施例3において、エマルジョン（A）260部の代わりにエマルジョン（D）187部を用いた以外は同様にして、本発明の成形性吸水性樹脂組成物（I）を得た。得られたフィルムの吸水量及び含水ゲルの離脱性を表1に記す。

#### 実施例 6

ジメチルスホキシド400部、ポリビニルアルコール（PVA）（クラレ製 ポバール217）100部を容器に入れ、完全溶解した後、エマルジョン（C）245部を滴下して、混合分散した。

得られた分散液を離型紙上にキャスト・乾燥し、吸水性樹脂がシート状PVA中に分散した本発明の成形性吸水性樹脂組成物（J）を得た。

成形性吸水性樹脂組成物（J）を熱処理架橋して得られたPVAシートの吸水量及び含水ゲルの離脱性を表1に記す。

#### 比較例 1

実施例3において、エマルジョン（A）260部の代わりに、「サンウェット IM-300MPS」47部を用いた以外は同様にして、吸水性樹脂がフィルム状EVA中に分散した成形物（K）を得た。

得られたフィルムの吸水量及び含水ゲルの離脱性を表1に記す。

Casting drying dispersion which is obtained on release paper, you obtained moldability water-absorbant resin composition (H) of this invention which water-absorbant resin disperses in the film EVA. amount of absorbed water of film which is obtained and separation characteristic of containing water gel are inscribed to Table 1.

#### Working Example 5

In Working Example 3, other than using emulsion (D) 187 section in place of the emulsion (A) 260 part, moldability water-absorbant resin composition (I) of this invention was obtained with as similar. amount of absorbed water of film which is obtained and separation characteristic of containing water gel are inscribed to Table 1.

#### Working Example 6

ジメチルスホキシド 400 part, you inserted poly vinyl alcohol (PVA) (Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make Poval 217) 100 parts in container, the complete dissolution after doing, you dripped emulsion (C) 245 part, blending did.

Dispersion which is obtained casting was dried on release paper, the moldability water-absorbant resin composition (J) of this invention which water-absorbant resin disperses in sheet PVA was obtained.

Thermal processing crosslinking doing moldability water-absorbant resin composition (J), you inscribe amount of absorbed water of PVA sheet which can and separation characteristic of containing water gel to Table 1.

#### Comparative Example 1

In Working Example 3, other than using "San-wet IM-300 MPa S" 47 section in place of the emulsion (A) 260 part, molded article (K) which water-absorbant resin disperses in film EVA with assimilar, you obtain

Amount of absorbed water of film which is obtained and separation characteristic of containing water gel are

inscribed to Table 1.

表 1

サンプル	吸水量(%)	ゲル離脱性(%)
実施例 1	20	0.1
実施例 2	45	0.3
実施例 3	80	0.1
実施例 4	560	0.5
実施例 5	70	1.0
実施例 6	1200	1.5
比較例 1	30	15.5

## [発明の効果]

本発明の成形性吸水性樹脂組成物は、次のような効果を示す。

(1) 任意の形状に成形が可能である。

(2) 成形時の形状において、優れた吸水能を示す。

(3) 成形時の形状で吸水しても、含水ゲルの離脱が極めて少ないため、安定な吸水性能が得られ、表面の接触感（ヌメリ感）あるいは生体安全性も改善される。

(4) 吸水性樹脂単独に比べ、吸水時のゲル強度が高い。

以上の効果があることから、種々の用途に応用可能である。

例えば、食品、農業用フィルム、土木用止水材、吸水性繊維、玩具、生理用品、コンクリート養生シートなど吸水を目的とした用途があげられる。

また、アニオン性、カチオン性あるいは両性の架橋高分子はイオン基を保有しており、これらの含水ゲルは電圧印加により吸水した水を放水し、収縮し、さらに電圧解除により吸水、膨潤する繰り返し可能な応答機能をもっている（Y. OSADA, Adv. Polym. Sci., 82, 1 (1987)）。本発明の成形性吸水性樹脂においてもイオン基含有タイプであれば同様の機能を有し、この機能を利用した用途（例えば、汚泥脱水分離膜、人工筋肉、アクチュエーター、ソーラーポンドなど）に応用可能である。

## [ Effect of Invention ]

Moldability water-absorbant resin composition of this invention shows next kind of effect.

(1) Formation is possible in geometry of option.

(2) In geometry when forming, water absorbing ability which is superior is shown.

(3) Absorbed water doing with geometry when forming, because separation of the containing water gel quite is little, stability you can obtain water absorption, also the contact feeling (slimy feel) or biosafety of surface is improved.

(4) In comparison with water-absorbant resin alone, gel strength at time of water absorption is high.

From fact that it is effect above, it is applicable in various application.

It can increase absorbing water as objective application which such as for example, foodstuff, horticultural film, construction water-proof material, water absorbancy fiber, toy, feminine hygiene goods and concrete curing sheet designates.

In addition, anionic, cation or amphoteric crosslinked polymer possesses the ionic group, as for these containing water gel with voltage application water which water absorption is done drains water, contracts, water absorption and has repetition possible responder talent which swelling is done furthermore due to voltage cancellation, (Y. OSADA and Adv. Polym. Sci., 82, 1 (1987)). If it is a ionic group content type regarding moldability water-absorbant resin of this invention, it is applicable in application (Such as for example, sludge dehydration separation membrane, artificial muscle, actuator and solar pond) which possesses similar function, utilizes this function.